

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018634

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-047208  
Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

20.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 2 4 日  
Date of Application:

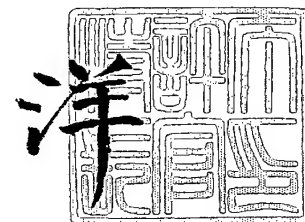
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 4 7 2 0 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 4 7 2 0 8 ]

出      願      人            日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   2 月   4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 6 8 8 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2003-342  
【提出日】 平成16年 2月24日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09J133/08  
C09J 9/00  
C09J 11/00  
C08J 9/00

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内  
【氏名】 三国 隆光

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内  
【氏名】 岩渕 智

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内  
【氏名】 荻原 学

【特許出願人】  
【識別番号】 000229117  
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社  
【代表者】 古河 直純

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 033684  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の単位(a1)80~99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1~20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0~10重量%及びこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位(a4)0~10重量%を含有してなる共重合体(A1)100重量部の存在下で、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40~100重量%、有機酸基を有する単量体(a6m)60~0重量%及びこれらと共重合可能な単量体(a7m)0~20重量%からなる単量体混合物(A2m)5~70重量部を重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)100重量部と、金属の水酸化物(B)70~170重量部とからなり、前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)が発泡されていることを特徴とする熱伝導性感圧接着剤組成物。

## 【請求項 2】

発泡倍率が1.05倍~1.4倍である、請求項1記載の熱伝導性感圧接着剤組成物。

## 【請求項 3】

請求項1又は2に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物からなる熱伝導性発泡シート状成形体。

## 【請求項 4】

基材とその片面又は両面に形成された、請求項1又は2に記載の熱伝導性感圧接着剤組成物の層とからなる熱伝導性発泡シート状成形体。

## 【請求項 5】

ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の単位(a1)80~99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1~20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0~10重量%及びこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位(a4)0~10重量%を含有してなる共重合体(A1)100重量部、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40~100重量%、有機酸基を有する単量体(a6m)60~0重量%及びこれらと共重合可能な単量体(a7m)0~20重量%からなる単量体混合物(A2m)5~70重量部、単量体混合物(A2m)100重量部に対して0.1~50重量部の熱重合開始剤(C2)、並びに共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100重量部に対して70~170重量部の、金属の水酸化物(B)を、混合、発泡、加熱、及びシート化することを特徴とする熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法。

## 【請求項 6】

共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、熱重合開始剤(C2)及び金属の水酸化物(B)を混合した後、発泡倍率が1.05倍~1.4倍となるように発泡、及び加熱下にシート化することを特徴とする、請求項5記載の熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱伝導性感圧接着剤組成物並びに熱伝導性発泡シート状成形体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性感圧接着剤組成物、それからなる熱伝導性発泡シート状成形体及び熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プラズマディスプレイパネル（PDP）、集積回路（IC）チップ等のような電子部品は、その高性能化に伴って発熱量が増大している。この結果、温度上昇による機能障害対策を講じる必要性が生じている。一般的には、電子部品等の発熱体に、ヒートシンク、放熱金属板、放熱フィン等の放熱体を取り付けることで、熱を拡散させる方法が取られている。発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うために、各種熱伝導シートが使用されているが、一般に、発熱体と放熱体とを固定する用途においては感圧接着シートが必要とされる。

特許文献1には、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な極性モノマーを含有するモノマーからのポリマー及び熱伝導性電気絶縁性粒子（熱伝導性フィラー）とを含有する熱伝導性電気絶縁性感圧接着剤が開示されている。具体的には、ポリイソオクチルアクリレートシロップにアクリル酸とアルミナとトリプロピレングリコールジアクリレート等の架橋剤を添加して、光重合により感圧接着剤を得ている。

特許文献2には、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、かつ極性基含有単量体を含まない単量体混合物、光重合開始剤、交叉結合剤としての多官能（メタ）アクリレート及び熱伝導性充填剤の混合物の光重合物からなる熱伝導性感圧接着剤が開示されている。

これらの文献に開示された感圧接着剤は、硬度と感圧接着性とのバランスをとるのが難しく、また、現実には、光重合を必要とするため、そのための設備が必要であり、経済的に有利とはいえない。

【0003】

また、特許文献3には、アルキル（メタ）アクリレートと特定の式を満足するビニルモノマーとの共重合体に熱伝導粒子を配合してなる熱伝導性感圧接着剤が開示されている。ここで用いられる特定のビニルモノマーは、好ましくは燐酸基を有する（メタ）アクリレートや2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等の特殊なものである。

この方法では、相応の効果を得るためには、特殊なモノマーを多量に使用しなければならないため、経済的に有利とはいえず、また、硬度と感圧接着性とのバランスをとるのが難しいという問題がある。

本出願人は、これらの先行技術の問題点を解消するものとして、特定の溶媒可溶性を有する（メタ）アクリレート系ポリマーを含有してなる感圧接着剤組成物を提案した（特許文献4）が、やはり、硬度と感圧接着性とのバランスを十分に良好に保つことが難しく、また凹凸のある発熱体等への形状追随性も十分でないことが分かった。

特許文献5には、特定倍率で発泡させた感圧接着剤組成物が提案されている。これにより、凹凸のある発熱体等への形状追随性は改善されたが、このシートは発熱体と接触させて用いるものであるにも係らず、難燃性に問題があるものであった。

【0004】

【特許文献1】特開平6-088061号公報

【特許文献2】特開平10-324853号公報

【特許文献3】特開2002-322449号公報

【特許文献4】特開2002-285121号公報

【特許文献5】特開2002-128931号公報

【0005】

このように、熱伝導性感圧接着剤については、精力的に数多くの研究がなされているが、硬度と感圧接着性とのバランスに優れ、かつ形状追随性と難燃性にも優れるものは得られていないのが現状である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明の目的は、硬度と感圧接着性とのバランスに優れ、かつ形状追随性と難燃性にも優れる熱伝導性感圧接着剤組成物及び熱伝導性感圧接着シートを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、熱伝導性感圧接着剤組成物について鋭意研究を続けてきたが、(メタ)アクリル酸エステル共重合体の合成に際し、特定の重合法を採用して特定の構造を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体を得、これを特定の構造を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体、有機酸基を有する単量体、及び金属の水酸化物と混合した後、重合、発泡、及び成形して得たものを感圧接着剤として使用すれば前記目的を達成できることを見出し、この知見に基づいて本願発明を完成するに至った。

【0008】

かくして、本発明によれば、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の単位(a1)80~99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1~20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0~10重量%及びこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位(a4)0~10重量%を含有してなる共重合体(A1)100重量部の存在下で、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40~100重量%、有機酸基を有する単量体(a6m)60~0重量%及びこれらと共重合可能な単量体(a7m)0~20重量%からなる単量体混合物(A2m)5~70重量部を重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)100重量部と、金属の水酸化物(B)70~170重量部とからなり、前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)が発泡されていることを特徴とする熱伝導性感圧接着剤組成物が提供される。

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物においては、発泡倍率が1.05倍~1.4倍であるのが好ましい。

また、本発明によれば、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物からなる熱伝導性発泡シート状成形体が提供される。

また、本発明によれば、基材とその片面又は両面に形成された本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物の層からなる熱伝導性発泡シート状成形体が提供される。

【0009】

更に、本発明によれば、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体由来の単位(a1)80~99.9重量%、有機酸基を有する単量体単位(a2)0.1~20重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位(a3)0~10重量%及びこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位(a4)0~10重量%を含有してなる共重合体(A1)100重量部、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステル単量体(a5m)40~100重量%、有機酸基を有する単量体(a6m)60~0重量%及びこれらと共重合可能な単量体(a7m)0~20重量%からなる単量体混合物(A2m)5~70重量部、単量体混合物(A2m)100重量部に対して0.1~50重量部の熱重合開始剤(C2)、並びに共重合体(A1)と単量体混合物(A2m)との合計100重量部に対して70~170重量部の、金属の水酸化物(B)を、混合、発泡、加熱、及びシート化することを特徴とする熱伝導性発泡シート状成形体の製造方法が、提供される。

本発明の一つの態様においては、熱伝導性シート状成形体は、共重合体(A1)、単量

体混合物 (A 2 m)、熱重合開始剤 (C 2) 及び金属の水酸化物 (B) を混合した後、発泡倍率が 1.05 倍～1.4 倍となるように発泡、及び加熱下にシート化することによって得ることができる。

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、硬度と感圧接着性とのバランスに優れ、かつ形状追随性と耐燃焼性にも優れる。従って、これから得られる熱伝導性感圧接着シート状成形体は、プラズマディスプレイパネル (PDP) 等の電子部品等の発熱体から放熱体への熱伝導を効率よく行うための熱伝導シート等として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、第一の必須成分として、(メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A) を含有する。(メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A) は、ガラス転移温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  以下となる単独重合体を形成する(メタ) アクリル酸エステル単量体由来の単位 (a 1) 80～99.9 重量%、有機酸基を有する単量体単位 (a 2) 0.1～20 重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位 (a 3) 0～10 重量%及びこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位 (a 4) 0～10 重量%を含有してなる共重合体 (A 1) 100 重量部の存在下で、ガラス転移温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  以下となる単独重合体を形成する(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 5 m) 40～100 重量%、有機酸基を有する単量体 (a 6 m) 60～0 重量%及びこれらと共重合可能な単量体 (a 7 m) 0～20 重量%からなる単量体混合物 (A 2 m) 5～70 重量部を重合して得られる。

なお、本発明において、(メタ) アクリル酸エステルというときは、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルを意味する。

【0012】

(メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A) を得るために使用する共重合体 (A 1) は、ガラス転移温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  以下となる単独重合体を形成する(メタ) アクリル酸エステル単量体由来の単位 (a 1) 80～99.9 重量%、有機酸基を有する単量体単位 (a 2) 0.1～20 重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位 (a 3) 0～10 重量%及びこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位 (a 4) 0～10 重量%を含有してなるものである。

ガラス転移温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  以下となる単独重合体を形成する(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (a 1) を与える(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m) には、特に限定はないが、例えば、アクリル酸エチル (単独重合体のガラス転移温度は、 $-24^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸プロピル (同  $-37^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸ブチル (同  $-54^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸 s e c -ブチル (同  $-22^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸ヘプチル (同  $-60^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸ヘキシル (同  $-61^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸オクチル (同  $-65^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸 2-エチルヘキシル (同  $-50^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸 2-メトキシエチル (同  $-50^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸 3-メトキシプロピル (同  $-75^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸 3-メトキシブチル (同  $-56^{\circ}\text{C}$ )、アクリル酸 2-エトキシメチル (同  $-50^{\circ}\text{C}$ )、メタクリル酸オクチル (同  $-25^{\circ}\text{C}$ )、メタクリル酸デシル (同  $-49^{\circ}\text{C}$ ) を挙げることができる。

これらの(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m) は、1 種類を単独で使用してもよく、2 種類以上を併用してもよい。

これらの(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m) は、それから導かれる単量体単位 (a 1) が(メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A 1) 中、80～99.9 重量%、好ましくは 85～99.5 重量%となるような量で重合に使用される。(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m) の使用量が、上記範囲下限未満では、これから得られる熱伝導性感圧接着剤組成物の室温付近での感圧接着性が低下する。

【0013】

有機酸基を有する単量体単位 (a 2) を与える単量体 (a 2 m) は、特に限定されず、

その代表的なものとして、カルボキシル基、酸無水物基、スルホン酸基等の有機酸基を有する単量体を挙げることができるが、これらのほか、スルフェン酸基、スルフィン酸基、燐酸基等を含有する単量体も使用することができる。カルボキシル基を有する単量体の具体例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸；イタコン酸メチル、マレイン酸ブチル、フマル酸プロピル等の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステル；等を挙げることができる。また、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の、加水分解等によりカルボキシル基に誘導することができる基を有するものも同様に使用することができる。

スルホン酸基を有する単量体の具体例としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和スルホン酸及びこれらの塩を挙げることができる。

これらの有機酸基を有する単量体のうち、カルボキシル基を有する単量体が好ましく、中でも、アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。これらは、工業的に安価で容易に入手することができ、他の単量体成分との共重合性も良く生産性の点でも好ましい。

#### 【0014】

これらの有機酸基を有する単量体 (a 2 m) は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

これらの有機酸基を有する単量体 (a 2 m) は、それから導かれる単量体単位 (a 2) が (メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A 1) 中、0.1~20重量%、好ましくは0.5~15重量%となるような量で重合に使用される。20重量%を超えて単量体 (a 2 m) を使用すると、重合時の増粘が著しく固化してポリマーの取り扱いが困難になる。

なお、有機酸基を有する単量体単位 (a 2) は、上述のように、有機酸基を有する単量体 (a 2 m) の重合によって、共重合体中に導入するのが簡便であるが、共重合体生成後に、公知の高分子反応により、有機酸基を導入してもよい。

#### 【0015】

(メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A) を得るために使用する共重合体 (A 1) は、有機酸基以外の官能基を含有する単量体 (a 3 m) から誘導される重合体単位 (a 3) 10重量%以下を含有していてもよい。

有機酸基以外の官能基としては、水酸基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、メルカプト基等を挙げることができる。

水酸基を有する単量体としては、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル等の、(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等を挙げることができる。

アミノ基を含有する単量体としては、(メタ) アクリル酸N, N-ジメチルアミノメチル、(メタ) アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、アミノスチレン等を挙げることができる。

アミド基を有する単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド等の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体等を挙げることができる。

エポキシ基を有する単量体としては、(メタ) アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等を挙げることができる。

有機酸基以外の官能基を含有する単量体 (a 3 m) は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

これらの有機酸基以外の官能基を有する単量体 (a 3 m) は、それから導かれる単量体単位 (a 3) が (メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A 1) 中、10重量%以下となるような量で重合に使用される。10重量%を超えて単量体 (a 3 m) を使用すると、重合時の増粘が著しく、固化してポリマーの取り扱いが困難になる。

#### 【0016】

共重合体 (A 1) は、-20℃以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エ

ステル単量体由来の単位 (a 1)、有機酸基を有する単量体単位 (a 2) 及び有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位 (a 3) 以外に、これらの単量体と共重合可能な単量体 (a 4 m) から誘導される単量体単位 (a 4) を含有していてもよい。

単量体 (a 4 m) は、1 種類を単独で使用してもよく、2 種類以上を併用してもよい。

単量体 (a 4 m) から導かれる単量体単位 (a 4) の量は、共重合体 (A 1) の 10 重量%以下となる量、好ましくは、5 重量%以下となる量である。

単量体 (a 4 m) は、特に限定されないが、その具体例として、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m) 以外の (メタ) アクリル酸エステル単量体、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステル、アルケニル芳香族単量体、共役ジエン系単量体、非共役ジエン系単量体、シアン化ビニル単量体、カルボン酸不飽和アルコールエステル、オレフィン系単量体等を挙げることができる。

#### 【0017】

$-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m) 以外の (メタ) アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル (単独重合体のガラス転移温度は、 $10^{\circ}\text{C}$ )、メタクリル酸メチル (同  $105^{\circ}\text{C}$ )、メタクリル酸エチル (同  $63^{\circ}\text{C}$ )、メタクリル酸プロピル (同  $25^{\circ}\text{C}$ )、メタクリル酸ブチル (同  $20^{\circ}\text{C}$ ) 等を挙げることができる。

イタコン酸メチル、マレイン酸ブチル、フマル酸プロピル等の  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルの具体例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、イタコン酸ジメチル等を挙げることができる。

アルケニル芳香族単量体の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチル  $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンおよびジビニルベンゼン等を挙げることができる。

#### 【0018】

共役ジエン系単量体の具体例としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、シクロペンタジエン等を挙げることができる。

非共役ジエン系単量体の具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等を挙げることができる。

シアン化ビニル単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -エチルアクリロニトリル等を挙げることができる。

カルボン酸不飽和アルコールエステル単量体の具体例としては、酢酸ビニル等を挙げることができる。

オレフィン系単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等を挙げることができる。

#### 【0019】

共重合体 (A 1) の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (GPC 法) で測定して、10 万から 40 万の範囲にあることが好ましく、15 万から 30 万の範囲にあることが、特に好ましい。

共重合体 (A 1) は、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a 1 m)、有機酸基を有する単量体 (a 2 m)、有機酸基以外の官能基を含有する単量体 (a 3 m) 及び必要に応じて使用するこれらの単量体と共重合可能な単量体 (a 4 m) を共重合することによって得ることができる。

重合の方法は、特に限定されず、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合等のいずれであってもよく、これ以外の方法でもよい。好ましくは、溶液重合であり、中でも重合溶媒として、酢酸エチル、乳酸エチル等のカルボン酸エステルやベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒を用いた溶液重合が好ましい。

重合に際して、単量体は、重合反応容器に分割添加してもよいが、全量を一括添加するのが好ましい。

#### 【0020】

重合開始の方法は、特に限定されないが、重合開始剤 (C1) として熱重合開始剤を用いるのが好ましい。熱重合開始剤は、特に限定されず、過酸化物及びアゾ化合物のいずれでもよい。

過酸化物重合開始剤としては、 $t$ -ブチルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシドのようなペルオキシド；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；等を挙げることができる。

これらの過酸化物は、還元剤と適宜組み合わせ、レドックス系触媒として使用することもできる。

アゾ化合物重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 等を挙げることができる。

重合開始剤 (C1) の使用量は、特に限定されないが、通常、単量体 100 重量部に対して、0.01~50 重量部の範囲である。

これらの単量体のその他の重合条件 (重合温度、圧力、撹拌条件等々) に、特に制限はない。

#### 【0021】

重合反応終了後、必要により、得られた重合体を重合媒体から分離する。分離の方法は、特に限定されないが、溶液重合の場合、重合溶液を減圧下に置き、重合溶媒を留去することにより、重合体を得ることができる。

#### 【0022】

本発明で使用する (メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A) は、上述のようにして得られた共重合体 (A1) 100 重量部の存在下で、ガラス転移温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a5m) 40~100 重量%、有機酸基を有する単量体 (a6m) 60~0 重量%及びこれらと共重合可能な単量体 (a7m) 0~20 重量%からなる単量体混合物 (A2m) 5~70 重量部を重合して得られる。

#### 【0023】

ガラス転移温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a5m) の例としては、重合体 (A1) の合成に用いる (メタ) アクリル酸エステル単量体 (a1m) と同様の (メタ) アクリル酸エステル単量体を挙げることができる。

(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a5m) は、1 種類を単独で使用してもよく、2 種類以上を併用してもよい。

単量体混合物 (A2m) における、(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a5m) の比率は、40~100 重量%、好ましくは 60~95 重量%である。

(メタ) アクリル酸エステル単量体 (a5m) の比率が、上記範囲より少ないときは、共重合体 (A) を用いて得られる熱伝導性感圧接着剤組成物の感圧接着性や柔軟性が不十分となる。

#### 【0024】

有機酸基を有する単量体 (a6m) の例としては、重合体 (A1) の合成に用いる単量体 (a2m) として例示したと同様の有機酸基を有する単量体を挙げることができる。

有機酸基を有する単量体 (a6m) は、1 種類を単独で使用してもよく、2 種類以上を併用してもよい。

単量体混合物 (A2m) における、有機酸基を有する単量体 (a6m) の比率は、60~0 重量%、好ましくは 40~5 重量%である。

有機酸基を有する単量体 (a6m) の比率が、上記範囲より多いときは、共重合体 (A) を用いて得られる熱伝導性感圧接着剤組成物の硬度が上昇し、特に高温 ( $100^{\circ}\text{C}$ ) での感圧接着性が低下する。

ガラス転移温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  以下となる単独重合体を形成する (メタ) アクリル酸エス

ル単量体 (a 5 m) 及び有機酸基を有する単量体 (a 6 m) と共重合可能な単量体 (a 7 m) の例としては、重合体 (A 1) の合成に用いる単量体 (a 3 m) 又は単量体 (a 4 m) として例示したと同様の単量体を挙げるができる。

#### 【0025】

また、2以上の重合性不飽和結合を有する、多官能性単量体を併用することもできる。多官能性単量体を共重合させることにより、共重合体に分子内及び／又は分子間架橋を導入して、感圧接着剤としての凝集力を高めることができる。

多官能性単量体としては、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 2-エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等の多官能性 (メタ) アクリレート；2, 4-ビス (トリクロロメチル) -6-p-メトキシスチレン-5-トリアジン等の置換トリアジン；4-アクリルオキシベンゾフェノンのようなモノエチレン系不飽和芳香族ケトン；等を用いることができる。

#### 【0026】

単量体混合物 (A 2 m) の量は、共重合体 (A 1) 100重量部に対して5～70重量部、好ましくは10～50重量部である。単量体混合物 (A 2 m) の量が上記範囲の下限未満では、(メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A) と金属の水酸化物 (B) とを均一に混合させることができず、得られる熱伝導性発泡シート状成形体の熱伝導率等が低下する。他方、上記範囲の上限を超えると、重合反応が十分に進行せず、得られる熱伝導性発泡シート状成形体中の未反応単量体による臭気等の問題が生じる。

#### 【0027】

共重合体 (A 1) 100重量部の存在下で、単量体混合物 (A 2 m) を重合するための条件は、重合開始の方法を除いて特に限定されず、共重合体 (A 1) の合成と同様の条件を示すことができる。

本発明において、共重合体 (A 1) の存在下で単量体混合物 (A 2 m) を重合するための重合開始の方法としては、熱重合開始剤 (C 2) を用いることが必須である。熱重合開始剤に代えて光重合開始剤を使用すると、得られる熱伝導性感圧接着剤組成物から形成される発泡シートの接着力が劣る。

熱重合開始剤 (C 2) としては、共重合体 (A 1) の合成に使用する重合開始剤 (C 1) の例として挙げた熱重合開始剤と同種のものを挙げるができるが、1分間半減期温度が120℃以上、170℃以下のものが好ましい。

熱重合開始剤 (C 2) の使用量は、特に限定されないが、通常、単量体混合物 (A 2 m) 100重量部に対して、0.1～50重量部の範囲である。

単量体混合物 (A 2 m) の重合転化率は、95重量%以上であることが好ましい。重合転化率が低すぎると、得られる熱伝導性シートに単量体臭が残るので好ましくない。

#### 【0028】

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、(メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A) と金属の水酸化物 (B) とからなり、前記 (メタ) アクリル酸エステル共重合体 (A) が発泡されていることを特徴とする。

金属の水酸化物 (B) としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化鉄、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化ガリウム、水酸化インジウム、などが挙げられる。好ましくは、周期律表第2族又は第13族の金属の水酸化物である。

第2族の金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等を、

第13族の金属としては、アルミニウム、ガリウム、インジウム等を挙げることができる。

これらの金属の水酸化物(B)は、一種類を単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。金属の水酸化物(B)を用いることにより、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物に熱伝導性と優れた難燃性とを付与することができる。

金属の水酸化物(B)の形状も特に限定されず、球状、針状、繊維状、鱗片状、樹枝状、平板状及び不定形状のいずれでもよい。

上記金属の水酸化物(B)の中でも、特に水酸化アルミニウムが好ましい。水酸化アルミニウムを用いることにより、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物に、優れた熱伝導性と、特に優れた難燃性とを付与することができる。

#### 【0029】

水酸化アルミニウムとしては、通常、 $0.2 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.7 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒径を有するものを使用する。また、 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ の平均粒径を有するのが好ましい。平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満のものは感圧接着剤組成物の粘度を増大させ、ポリマーと金属の水酸化物(B)との混練が困難となるおそれがあり、また、同時に硬度も増大し、発泡シート状成形体の形状追随性を低下させるおそれがある。

一方、平均粒径が $80 \mu\text{m}$ を超えるものは、感圧接着剤組成物や発泡シート状成形体が軟らかくなりすぎ、過度に感圧接着したり、高温で接着力が低下したり、高温で熱変形したりするおそれがある。

#### 【0030】

本発明において、金属の水酸化物(B)の使用量は、共重合体(A)100重量部に対して $70 \sim 170$ 重量部の範囲である。

使用量が70重量部未満では、高温接着力、熱伝導率低下等の問題があり、逆に170重量部を超えると、硬度が増大し、形状追随性低下の問題が生じる。

#### 【0031】

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、共重合体(A)が発泡されていることを特徴とする。

発泡倍率は、特に限定されないが、 $1.05$ 倍 $\sim 1.4$ 倍が好ましい。この発泡倍率の範囲とすることにより、硬度と感圧接着性とのバランスに優れ、かつ形状追随性に優れた熱伝導性感圧接着剤組成物を得ることができる。

#### 【0032】

発泡の方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。例としては、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、及び金属の水酸化物(B)を混合して生じる水飴状の粘稠な混合物中に対し、(1)攪拌により大気中の空気を取り込む方法；(2)窒素等の気体を吹き込む方法；(3)水などの、共重合体(A1)や単量体混合物(A2m)に対して相溶性の低い流体を攪拌により微粒子として取り込む方法；(4)減圧又は加熱により、粘稠な混合物中に溶存している流体を気泡又は液体泡として発生させる方法；(5)光により分解する光分解性発泡剤を混合し、後に光を照射する方法；(6)熱により分解する熱分解性発泡剤を混合し、後に加熱を行う方法；などが挙げられるが、本発明においては、発泡剤、中でも熱により分解し気体を発生させる発泡剤(熱分解性発泡剤)を用いて発泡を行うのが好ましい。熱分解性発泡剤としては、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、アゾジカルボアミドなどが挙げられる。発泡剤の使用量は、共重合体(A)100重量部に対して $0.1 \sim 3$ 重量部が好ましく、 $0.3 \sim 2$ 重量部がより好ましい。このように発泡剤の使用量を選択することにより、発泡倍率を好ましい範囲に調節することができ、硬度と感圧接着性とのバランスに優れ、かつ形状追随性に優れた熱伝導性感圧接着剤組成物を得ることができる。

#### 【0033】

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、共重合体(A)、金属の水酸化物(B)、及び必要に応じて使用する前記発泡剤とを前記割合で含むほか、必要により、顔料、その他の充填材、その他の熱伝導性付与材、難燃剤、老化防止剤、増粘剤、粘着付与剤等の公知の

各種添加剤を含有することができる。

顔料としては、カーボンブラックや二酸化チタン等、有機系、無機系を問わず使用できる。

その他の充填材としては、クレーなどの無機化合物などが挙げられる。フラーレンやカーボンナノチューブ等のナノ粒子を添加しても良い。

その他の熱伝導性付与材としては、金属の水酸化物以外の熱伝導性付与材として窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどの無機化合物が挙げられる。

難燃剤としては、ポリリン酸アンモニウム、ホウ酸亜鉛、錫化合物、有機リン系化合物、赤リン系化合物、シリコン系難燃材を挙げることができる。

老化防止剤としては、ラジカル重合を阻害する可能性が高いため通常は使用しないが、必要に応じてポリフェノール系、ハイドロキノン系、ヒンダードアミン系等の酸化防止剤を使用することができる。

増粘剤としては、アクリル系ポリマー粒子、微粒シリカ等の無機化合物微粒子、酸化マグネシウム等のような反応性無機化合物を使用することができる。

粘着付与剤としては、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、ロジン系樹脂、石油系樹脂、クマロンーインデン樹脂、フェノール系樹脂、水添ロジンエステル、不均化ロジンエステル、キシレン樹脂等を挙げることができる。

#### 【0034】

更に、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物には、感圧接着剤としての凝集力を高め、耐熱性等を向上させるために、外部架橋剤を添加して、共重合体に架橋構造を導入することができる。

外部架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンジイソシアネート、ジフェニルメタントリイソシアネート等の多官能性イソシアネート系架橋剤；ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のエポキシ系架橋剤；メラミン樹脂系架橋剤；アミノ樹脂系架橋剤；金属塩系架橋剤；金属キレート系架橋剤；過氧化物系架橋剤；等が挙げられる。

外部架橋剤は、共重合体を得た後、これに添加して、加熱処理や放射線照射処理を行うことにより、共重合体の分子内及び／又は分子間に架橋を形成させるものである。

#### 【0035】

(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と金属の水酸化物(B)とから本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物を得る方法は、特に限定されず、金属の水酸化物(B)と、別途合成した(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)とを混合、発泡する方法でもよいが、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と金属の水酸化物(B)とを均一に混合できる観点から、(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の合成及び発泡を行う直前に、金属の水酸化物(B)との混合を行う方法が好ましい。

金属の水酸化物(B)と、別途合成した(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)とを混合、発泡する方法を採用する場合、混合の方法は、特に限定されず、例えば、乾燥した(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と金属の水酸化物(B)とをロール、ヘンシェルミキサー、ニーダー等を用いて混合する乾式混合法でも、攪拌機を備えた容器中で有機溶媒の存在下に混合する湿式混合法でもよい。

(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)の合成及び発泡を行う直前に、金属の水酸化物(B)との混合を行う方法を採用する場合は、共重合体(A1)、単量体混合物(A2m)、熱重合開始剤(C2)、金属の水酸化物(B)、及び必要に応じて使用する発泡剤の混合物を得た後に重合条件下に発泡及び加熱するのが好ましい。このとき、各成分の混合順序は特に限定されない。また、単量体混合物(A2m)の重合が進行しないような温度で、混合を実施するのが好ましい。

#### 【0036】

本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、シート状成形体とすることができる。

シート状成形体は、熱伝導性感圧接着剤組成物のみからなるものであってもよく、基材とその片面又は両面に形成された熱伝導性感圧接着剤組成物の層とからなる複合体であってもよい。

本発明のシート状成形体における熱伝導性感圧接着剤組成物の層の厚さは特に限定されないが、通常、 $50\mu\text{m}$ ～ $3\text{mm}$ である。 $50\mu\text{m}$ より薄いと、発熱体と放熱体に貼付する際に空気を巻き込み易く、結果として十分な熱伝導性を得られないおそれがある。一方、 $3\text{mm}$ より厚いと、シートの熱抵抗が大きくなり、放熱性が損なわれるおそれがある。

#### 【0037】

基材の片面又は両面に熱伝導性感圧接着剤組成物の層を形成する場合、基材は、特に限定されない。

その具体例としては、アルミニウム、銅、ステンレススチール、ベリリウム銅等の熱伝導性に優れる金属及び合金の箔状物；熱伝導性シリコン等のそれ自体熱伝導性に優れるポリマーからなるシート状物；熱伝導性フィラーを含有させた熱伝導性プラスチックフィルム；各種不織布；ガラスクロス；ハニカム構造体；等を用いることができる。プラスチックフィルムとしては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、芳香族ポリアミド等の耐熱性ポリマーからなるフィルムを使用することができる。

#### 【0038】

熱伝導性感圧接着剤組成物から熱伝導性発泡シート状成形体を製造する方法は、特に限定されず、例えば、熱伝導性感圧接着剤組成物を、剥離処理したポリエステルフィルム等の工程紙の上に塗布すればよい。また、熱伝導性感圧接着剤組成物を、必要ならば二枚の剥離処理した工程紙間に挟んで、ロールの間を通すことによってシート化してもよい。更に、押出し機から押出す際に、ダイスを通して厚さを制御することも可能である。

また、例えば、熱伝導性感圧接着剤組成物を基材の片面又は両面に塗布し、熱風、電気ヒーター、赤外線等により加熱することによって、基材とその片面又は両面に形成された熱伝導性感圧接着剤組成物の層とからなる熱伝導性発泡シート状成形体を得ることができる。

また、本発明の熱伝導性感圧接着剤組成物は、放熱体のような基材上に直接的に形成して、電子部品の一部として提供することもできる。

#### 【0039】

本発明の熱伝導性発泡シート状成形体は、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体由来の単位（a1） $80\sim 99.9$ 重量%、有機酸基を有する単量体単位（a2） $0.1\sim 20$ 重量%、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位（a3） $0\sim 10$ 重量%及びこれらと共重合可能な単量体由来の単量体単位（a4） $0\sim 10$ 重量%を含有してなる共重合体（A1） $100$ 重量部、ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下となる単独重合体を形成する（メタ）アクリル酸エステル単量体（a5m） $40\sim 100$ 重量%、有機酸基を有する単量体（a6m） $60\sim 0$ 重量%及びこれらと共重合可能な単量体（a7m） $0\sim 20$ 重量%からなる単量体混合物（A2m） $5\sim 70$ 重量部、単量体混合物（A2m） $100$ 重量部に対して $0.1\sim 50$ 重量部の熱重合開始剤（C2）、並びに共重合体（A1）と単量体混合物（A2m）との合計 $100$ 重量部に対して $70\sim 170$ 重量部の、金属の水酸化物（B）を、混合、発泡、加熱、及びシート化することによって、好適に得ることができる。

この方法によれば、従来光重合や光架橋を併用しなければ困難であった熱伝導性感圧接着剤組成物発泡シート状成形体の高温接着力と、低温から高温までの広温度範囲に亘る感圧接着性とを併せ持つという性能を熱処理のみで達成できる。

#### 【0040】

このとき、共重合体（A1）、単量体混合物（A2m）、熱重合開始剤（C2）、金属の水酸化物（B）、及び必要に応じて使用する発泡剤を加熱下に混合、発泡した後、得ら

れる混合物をシート化してもよいが（この方法を、「製法 I」という。）、共重合体（A 1）、単量体混合物（A 2 m）、熱重合開始剤（C 2）、金属の水酸化物（B）、及び必要に応じて使用する発泡剤を混合した後、発泡及び加熱下にシート化するのが好ましい（この方法を、「製法 II」という。）。なお前記製法 II において、発泡は加熱下に、シート化と同時に行ってもよく、非加熱下に、シート化の前に行ってもよい。

#### 【0041】

製法（I）においては、共重合体（A 1）、単量体混合物（A 2 m）、熱重合開始剤（C 2）、金属の水酸化物（B）、及び必要に応じて使用する発泡剤を加熱下に混合、発泡した後、得られる（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）と金属の水酸化物（B）とが均一に混合、発泡された熱伝導性感圧接着剤組成物をシート化する。

混合方法は、特に限定されないが、共重合体（A 1）と単量体混合物（A 2 m）との重合を行い、得られる（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）と金属の水酸化物（B）との均一な混合を確実にするために、強力な混合機を使用することが好ましい。混合は、バッチ式で行っても連続して行ってもよい。

各成分の混合の順序は、特に限定されない。

バッチ式混合機としては、擂潰機、ニーダー、インターナルミキサー、プラネタリーミキサー等の高粘度原料用混練機や攪拌機が挙げられる。連続式混合機としては、ローターとスクリーを組み合わせたファレル型連続混練機等やスクリー式の特殊な構造の混練機が挙げられる。また、押出し加工に使用されている単軸押出機や二軸押出機が挙げられる。これらの押出機や混練機は、二種類以上組み合わせてもよいし、同型の機械を複数連結して使用してもよい。なかでも、連続性及び剪断速度の観点から二軸押出機が好ましい。

加熱温度は、重合及び発泡が円滑に進行する温度であることが必要であり、通常、100～200℃、好ましくは120℃～160℃の範囲である。

加熱混合時の雰囲気は、ラジカル重合の進行が可能な雰囲気であれば特に制限はない。

加熱混合により得られた熱伝導性感圧接着剤組成物をシート状にする方法は、特に限定されないが、工程紙に挟んでロール間を通す方法、混練機から押出す際にダイスを通す方法等がある。

#### 【0042】

製法（II）においては、共重合体（A 1）、単量体混合物（A 2 m）、熱重合開始剤（C 2）、金属の水酸化物（B）、及び必要に応じて使用する発泡剤を混合した後、発泡及び加熱下にシート化する。

混合物調製のための混合機としては、製法（I）で使用するのと同じものを挙げることができる。

各成分の混合の順序は、特に限定されない。

各成分を混合する際の温度は、60℃以下とする。60℃より高い温度で混合を行うと、混合中に単量体混合物（A 2 m）が重合を開始して粘度が上昇してしまい、その後の操作が困難となる。

次に、各成分の混合物を発泡及び加熱下にシート化する。発泡は加熱下に、シート化と同時に行ってもよく、非加熱下に、シート化の前に行ってもよい。加熱により、共重合体（A 1）と単量体混合物（A 2 m）との重合及び条件によっては発泡が進行し、同時にシート化を行うことにより、熱伝導性発泡シート状成形体が形成される。

加熱温度は、100℃～200℃、好ましくは120℃～160℃の範囲である。100℃未満では単量体混合物（A 2 m）の重合反応が十分進行せず、未反応単量体による臭気が発生する等の問題が生じるおそれがある。200℃を超えると得られる熱伝導性発泡シート状成形体に所謂「焼け」による色調変化などの外観不良等が生じるおそれがある。

シート化に際して、厚さを均一にするために、加圧することが望ましい。加圧条件は、通常、10MPa以下、好ましくは1MPa以下とする。10MPaを超えて加圧するのは、発泡セルが潰れてしまう可能性があるため、好ましくない。加圧時間は、温度条件や使用する重合開始剤の種類・量等に応じて最適点を選べばよいが、生産性等を考えると1

時間以内が好ましい。

### 【0043】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。実施例中における部及び%は、特に言及がない限り、重量基準である。

なお、(メタ) アクリル酸エステル共重合体、熱伝導性感圧接着剤組成物及び熱伝導性発泡シートの各特性の評価法は、下記のとおりである。

(1) (メタ) アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ )

テトラヒドロフランを展開溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレン換算で求める。

(2) 熱伝導性発泡シート状成形体の発泡倍率

熱伝導性発泡シート状成形体の単位重量あたりの体積を、同じ組成の未発泡の熱伝導性シート状成形体の単位重量あたりの体積で除して得られる。

(3) 熱伝導性発泡シート状成形体の硬度

日本ゴム協会規格 (SRIS) アスカーC法で測定する。

(4) 熱伝導性発泡シート状成形体の熱伝導性

迅速熱伝導率計 (QTM-500、京都電子工業社製) により、室温で測定する。

### 【0044】

(5) 熱伝導性発泡シート状成形体の室温接着力

25mm×125mmの試験片をアルミ板に重ね、2kgのローラで圧着させた後、1時間放置する。このサンプルを室温設定した恒温槽内にセットし、引張速度50mm/分で90度方向の最大接着強度を測定する。

(6) 熱伝導性発泡シート状成形体の高温接着力

恒温槽の温度を100℃にする他は、室温接着力の試験と同様に行う。

(7) 熱伝導性発泡シート状成形体の形状追従性

50mm×100mmの試験片上にガラス板を載せ、そのガラス板に20g/cm<sup>2</sup>の応力を30秒かける。応力を取り除き3日間状態調整した後、ガラス面に密着している面積の割合を測定する。

(8) 難燃性

UL規格UL94「機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験方法」に準じて試験する。短冊状の試料に、10秒間の接炎を行い残炎燃焼が止んだらすぐに2回目の10秒間の接炎を行い、表1に示す試験項目について評価を行う。同一試料種につき5枚ずつ試験を行い、その結果に基づいて、表1に示す燃焼クラス分類を行う。

### 【0045】

【表1】

表 1

燃焼クラス分類	UL94 V-0	UL94 V-1	UL94 V-2
残炎燃焼時間最大値 (*1)	≤10秒	≤30秒	≤30秒
第1回及び第2回接炎後の残炎燃焼時間の和の合計値 (*2)	≤50秒	≤250秒	≤250秒
第2回接炎後の残炎時間と無炎燃焼時間の和の最大値 (*3)	≤30秒	≤60秒	≤60秒
滴下物による綿への着火	なし(*4)	なし(*4)	あり
クランプまでの残炎または無炎燃焼	なし(*4)	なし(*4)	なし(*4)

### 【0046】

(表1の注)

\*1: 各試料についてそれぞれ得られた残炎燃焼時間の、5枚の試料についての最大値

\*2: 各試料についてそれぞれ得られた残炎燃焼時間の和の、5枚の試料についての合計値

\* 3: 各試料についてそれぞれ得られた残炎時間と無炎燃焼時間の和の、5枚の試料についての最大値

\* 4: 5枚の試料について、いずれも、「なし」であること

【実施例 1】

【0047】

反応器に、アクリル酸 2-エチルヘキシル 94%とアクリル酸 6%とからなる単量体混合物 100部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.03部及び酢酸エチル 700部を入れて均一に溶解し、窒素置換後、80℃で6時間重合反応を行った。重合転化率は97%であった。得られた重合体を減圧乾燥して酢酸エチルを蒸発させ、粘性のある固体状のポリマー (A1) (1)を得た。ポリマー (A1) (1)のMwは280,000、Mw/Mnは3.1であった。

播潰機用乳鉢に、ポリマー (A1) (1) 100部、アクリル酸ブチル 50.6%、メタクリル酸 11.2%、アクリル酸 2-エチルヘキシル 33.7%及びポリエチレングリコールジメタクリレート (オキシエチレン鎖の繰返し数=約23、新中村化学工業社製 NKエステル 23G (ポリエチレングリコール #1000ジメタクリレート)) (以下、「PEGDMA」と略称する。) 4.5%からなる単量体混合物 (A2m) (1) 44.5部、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン (以下、「TMCH」と略記する。) [1分間半減期温度は149℃である。] 1.6部、熱分解性発泡剤である p, p'-オキシビス (ベンゼンスルホニルヒドラジド) (以下、「OB SH」と略称する。) 1.0部、並びに水酸化アルミニウム 200部を一括して投入し、播潰機により室温で十分混合した。このとき、ポリマー (A1) (1)と単量体混合物 (A2m) (1)との合計100部に対する水酸化アルミニウムの重量比は、138部となる。その後、減圧下において攪拌しながら脱泡し、粘性液状試料を得た。縦400mm、横400mm、深さ2mmの金型の底面に離型剤付きポリエステルフィルムを敷いてから、同試料を金型いっぱい注入し、その上を離型剤付きポリエステルフィルムで覆った。これを金型から取り出し、155℃の熱風炉で30分間、重合及び発泡を行わせ、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性感圧接着剤組成物発泡シート状成形体 (1)を得た。

シート中の残存単量体量から単量体混合物 (A2m) の重合転化率を計算したところ、99.9%であった。

この熱伝導性感圧接着剤組成物発泡シート状成形体 (1)について各特性を評価した。その結果を表2に示す。

【0048】

(比較例 1)

水酸化アルミニウム 200部の代わりに、酸化アルミニウム (アルミナ) 200部を使用した他は、実施例 1と同様の操作を行い、両面を離型剤付きポリエステルフィルムで覆われた熱伝導性感圧接着剤組成物発泡シート状成形体 (2)を得た。

この熱伝導性感圧接着剤組成物発泡シート状成形体 (2)について各特性を評価した。その結果を表2に示す。

【0049】

(比較例 2)

p, p'-オキシビス (ベンゼンスルホニルヒドラジド) (OB SH)を使用しない場合は、実施例 1と同様の操作を行い、未発泡の熱伝導性感圧接着剤組成物シート成形体 (3)を得た。

この熱伝導性感圧接着剤組成物シート状成形体 (3)について各特性を評価した。その結果を表2に示す。

【0050】

【表 2】

表 2

配合物[部]	実施例1	比較例1	比較例2
ポリマー(A1)[部]	100	100	100
アクリル酸2-エチルヘキシル単位[%]	94	94	94
アクリル酸単位[%]	6	6	6
単量体混合物(A2m)[部]	44.5	44.5	44.5
アクリル酸n-ブチル[%]	50.6	50.6	50.6
アクリル酸2-エチルヘキシル[%]	33.7	33.7	33.7
メタクリル酸[%]	11.2	11.2	11.2
PEGDMA(*5)[%]	4.5	4.5	4.5
重合開始剤[部]			
TMCH(*6)	1.6	1.6	1.6
A2m100重量部に対する部数[部]	3.6	3.6	3.6
金属の水酸化物(B)[部]			
水酸化アルミニウム[部]	200	—	200
酸化アルミニウム[部]	—	200	—
A1とA2mとの合計100重量部に対する部数[部]	138	138	138
発泡剤[部]			
OBSH(*7)	1.0	1.0	—
A1とA2mとの合計100重量部に対する部数[部]	0.69	0.69	—
発泡倍率[倍]	1.25	1.25	1.00
シートの特性			
硬度 (アスカ-C)	34	36	45
熱伝導性 [W/m <sup>2</sup> ·K]	0.6	0.6	0.7
室温接着力 [N/cm]	2.3	2.1	2.5
高温接着力 [N/cm]	0.7	0.6	0.7
形状追随性 [%]	95	93	45
難燃性 (UL94)	V-2	延焼	V-2

【0051】

(表2の注)

\*5: ポリエチレングリコールジメタクリレート (オキシエチレン鎖の繰り返し数=約23)

\*6: 1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン

\*7: p, p'-オキシビス (ベンゼンスルホニルヒドラジド)

## 【 0 0 5 2 】

表 2 の結果から、以下のことが分かる。

共重合体 (A 1)、単量体混合物 (A 2 m)、熱重合開始剤 (C 2)、熱分解性発泡剤及び金属の水酸化物 (B) を混合して混合物を得て、加熱下に重合、発泡及びシート化を行って、熱伝導性感圧接着剤組成物発泡シート状成形体の調製をした実施例 1 では、硬度が良好で、接着力、形状追随性、及び難燃性に優れたシート状成形体を得られた。

これに対して、実施例 1 におけると同一の全単量体組成を有するが水酸化アルミニウムの代わりに酸化アルミニウム (アルミナ) を用いた比較例 1 では、難燃性に劣る結果となった。

また、発泡を行わなかった比較例 2 では形状追随性に劣る結果となった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬度と感圧接着性とのバランスに優れ、かつ形状追随性と難燃性にも優れる熱伝導性感圧接着剤組成物及び熱伝導性感圧接着シートを提供する。

【解決手段】 特定構造、特定量の（メタ）アクリル酸エステル単量体由来の単位、特定量の有機酸基を有する単量体単位、特定量の、有機酸基以外の官能基を含有する単量体単位及び特定量の、前記単量体と共重合可能な単量体由来の単量体単位を含有してなる共重合体（A 1） 1 0 0 重量部の存在下で、特定構造、特定量の（メタ）アクリル酸エステル単量体、特定量の有機酸基を有する単量体及び特定量の、前記単量体と共重合可能な単量体からなる単量体混合物（A 2 m） 5 ～ 7 0 重量部を重合して得られる（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A） 1 0 0 重量部と、金属の水酸化物（B） 7 0 ～ 1 7 0 重量部とからなり、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体（A）が発泡されていることを特徴とする熱伝導性感圧接着剤組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 4 7 2 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 9 1 1 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
氏 名	日本ゼオン株式会社